水素ステーション蓄圧器用 SNCM439 鋼の ギガサイクル疲労特性に及ぼす水素の影響

蛭川 寿^{*1}, 古谷佳之^{*1}, 竹内悦男^{*1}, 松岡三郎^{*2}

Effect of hydrogen on gigacycle fatigue properties of SNCM439 steel used for storage cylinder in hydrogen station.

Hisashi HIRUKAWA^{*1}, Yoshiyuki FURUYA^{*1}, Etsuo TAKEUCHI^{*1} and Saburo MATSUOKA^{*2}

^{*1} National Institute for Materials Science 1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki

^{*2} Kyushu university

Gigacycle fatigue properties of a storage cylinder in hydrogen station, which had been subjected to several years verification tests, was examined in both longitudinal and circumferential directions. The storage cylinder was made of SNCM439 steel. Fatigue tests by using ultrasonic and servo-hydraulic fatigue testings were carried out on hydrogen-charged and uncharged specimens at stress ratio of $R = -1$. In the uncharged specimens, surface fracture was dominant in both directions. On the other hand, the hydrogen-charged specimens showed internal fracture and degradation of fatigue strength. The crack initiation sites of internal fracture were different in the two directions: globular Al_2O_3 and cluster of Al_2O_3 inclusions in the longitudinal and circumferential directions, respectively. The fatigue strength of the hydrogen-charged specimens was much lower in the circumferential direction than in the longitudinal direction.

Key words: fatigue, steel, storage cylinder in hydrogen station, hydrogen effect, internal fracture, anisotropy

1. 緒言

燃料電池自動車の実用化のためには水素ステーションの設置が不可欠である。水素貯蔵用の蓄圧器は大型で、高圧下で使用されている。このような機器の信頼性確保のためには疲労特性に与える水素の影響を把握することが重要である。前報^{1,2)}までに、2 か所で数年間実証試験された肉厚が25.5～30mmの蓄圧器材料（SNCM439 鋼）の疲労特性に及ぼす水素の影響を異方性の観点から調べ、①水素の影響により内部破壊が生じ、②内部破壊起点は試験片採取方向で異なることを明らかにした。本報では、さらに高圧下で数年間実証試験された肉厚が60mmと厚い蓄圧器材料（SNCM439 鋼）について疲労特性を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

蓄圧器の材質は表1の化学成分に示す通りSNCM439

Table 1 Chemical composition.

Material	Element (mass%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SNCM439	0.40	0.27	0.90	0.009	0.014	1.90	0.94	0.28

鋼である。試験片は蓄圧器から削り出して作成し、荷重軸方向が長手方向（Longitudinal）と円周方向（Circumferential）の2種類とした。疲労試験片形状は図1に示すように、最小部直径 $\phi 3$ mmの砂時計型と $\phi 7 \times 20$ mmの平行部を有するダンベル型の2種類とした。陰極水素チャージは1Lの3% NaCl水溶液に3gのチオシアン酸アンモニウム（ NH_4SCN ）を加えた室温の溶液中で0.3 mA/cm²の電流密度で48 h行った。前報^{1,2)}よりも長時間な理由は図2に示すように予備実験として10mmの丸棒に0～120h水素チャージし、水素吸蔵特性を調べたところ、24h水素チャージしても飽和しなかったためである。引張試験と疲労試験は試験片を陰極水素チャージし、10分後に超音波疲労試験機（ $f = 20$ kHz）もしくは油圧サーボ疲労試験機（ $f = 5 \sim 30$ Hz）を用いて行った。疲労試験の応力比は完全両振りの $R = -1$ とした。

3. 実験結果と考察

表2に円周方向の引張試験結果を示す。未チャージ材と水素チャージ材の引張強度や0.2%耐力に大きな

^{*1} 正員，独立行政法人物質・材料研究機構（〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1）

E-mail: HIRUKAWA.Hisashi@nims.go.jp

違いは認められないが、水素チャージ材では若干の伸びと絞り量の低下が認められた。

図3に長手方向試験片、図4に円周方向試験片のS-N特性を示す。未チャージ材の長手方向はすべて表面破壊、円周方向では一部内部破壊が生じ、疲労強度は円周方向の方が長手方向に比べて低下した。また、同じ方向ではφ3mmに比べてφ7mm試験片の方が疲労強度は低下した。一方、水素チャージ材では両方向ともに、高応力振幅側では表面破壊も見受けられるがほぼ内部破壊となり、疲労強度は未チャージ材に比べて低下した。その差は同じ方向ではφ3mmに比べてφ7mm試験片の方が大きくなった。また、未チャージ材と水素チャージ材の疲労強度差は円周方向の方が大きくなり、特にφ7mm試験片では著しく大きくなった。

図5に水素チャージ後の経過時間を横軸とし、疲労試験後に測定した水素量を示す。23h経過しても0.25 mass ppm以上の水素が残留していた。今回の疲労試験で破断した試験片の試験時間は最長でも23h以内であることから、充分水素が残存していたと考えられる。

図6に破面様相を示す。内部破壊の起点は長手方向が(a)に示すように主に粒状の Al_2O_3 介在物、円周方向では(b)に示すように主に細長い Al_2O_3 介在物のクラスターであった。起点のサイズは、長手方向のφ3mm試験片が17~30 μm、φ7mm試験片が31~48 μm、円周方向のφ3mm試験片が41~63 μm、φ7mm試験片が54~114 μmとなった。ただし、円周方向のφ3mm試験片では、1本だけ122 μmと大きなものも出現した。

以上の実験結果について重要な点をまとめると、本報の蓄圧機は前報^{1,2)}の蓄圧機（引張強度 = 831~900 MPa）に比べて高強度であり、未チャージ材の疲労強度も高いが、φ3mm試験片の場合、水素の影響により疲労強度は同程度に低下した。これは、主に本報の蓄圧機の起点介在物サイズが前報¹⁾と同程度であるためと考えられる。また、長手方向と円周方向の疲労強度の違いは内部破壊起点の異方性によるものと考えられる。すなわち、粒状の Al_2O_3 介在物よりも細長い Al_2O_3 介在物クラスターのサイズが大きいためである。さらに、φ3mm試験片に比べてφ7mmで平行部を有する試験片では未チャージ材も水素チャージ材も疲労強度が低下し、寸法効果が大きくなった。これは、φ7mmの方が大きな介在物が存在する確率が高くなるためである。実際に、φ3mmに比べてφ7mm試験片の起点介在物サイズは大きい。

謝辞

本研究の一部はN E D O「水素先端科学基礎研究事業」の一環として行われたものである。

参考文献

- (1) 蛭川寿、古谷佳之、松岡三郎、M&M2011材料力学カンファレンスCD-ROM論文集、OS2215
- (2) 蛭川寿、竹内悦男、古谷佳之、松岡三郎、M&M2013材料力学カンファレンスCD-ROM論文集、OS1304

Table 2 Mechanical properties.

	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
Base steel	868	998	17	47
Hydrogen charged	885	998	15	34

Fig. 1 Fatigue test specimen in mm.

Fig. 2 Hydrogen content as a function of charging time.

Fig. 3 S-N properties of longitudinal direction.

Fig. 4 S-N properties of circumferential direction.

Fig. 5 Hydrogen content of specimen after fatigue test.

(a) φ 3mm specimen, Longitudinal direction.

(b) φ 3mm specimen, Circumferential direction.

Fig. 6 Typical FE-SEM fractographs of internal fractures for hydrogen charged specimen. (a) is a longitudinal direction specimen broken at 1.2×10^6 cycles at 460MPa. (b) is a circumferential direction specimen broken at 4.2×10^6 cycles at 440MPa.